## **— ГЕОХИМИЯ —**

Y I K 550.4:553 + 553.41

## ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЗОЛОТОРУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ГРАФИТОНОСНЫХ ПОРОДАХ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

© 2010 г. Академик А. И. Ханчук, В. П. Молчанов, Е. И. Медведев, Л. П. Плюснина

Поступило 07.07.2009 г.

Высокоуглеродистые стратифицированные метаморфические породы многие исследователи относят к числу основных источников прироста запасов золота и металлов платиновой группы в России XXI в. Подтверждением тому могут служить широкая протяженность, значительный вертикальный размах и устойчивые промышленные концентрации благородных металлов. Именно к таким объектам принадлежит зона региональной графитизации в северной части Ханкайского террейна, вытянутая в виде субмеридиональной полосы длиной свыше 100 км при ширине 3-5 км [1]. Наиболее крупные месторождения этой площади – Тамгинское (центр) и Тургеневское (южный фланг), где был отобран каменный материал для исследований.

Первые данные о проявлениях золото-палатиноидного оруденения в графитсодержащих породах этих месторождений приведены нами в работах [1, 2]. Последующее использование электронной сканирующей микроскопии позволило установить полигенную природу золоторудной минерализации, которая проявилась в значительной изменчивости пробности золота и разнообразии морфологических особенностей выделений золота и сопряженных с ним ассоциатов. Наиболее важные в промышленном отношении концентрации золота (3–22 г/т) связаны с эндогенными графитовыми рудами, скарнами и кварцевыми гидротермалитами. Целью данного сообщения является описание состава и морфопризнаков золота полихронного оруденения.

В геологическом строении указанных месторождений принимают участие биотит-полевошпат-графитовые, гранат-биотит-полевошпат-графитовые и биотит-мусковит-полевошпатовые сланцы, переслаивающиеся с графитсодержащими гранат-диопсидовыми скарнами и согласными инъекциями графитизированных биотитовых и лейкократовых гранито-гнейсов. Наряду с ними отмечаются небольшие штоки поздних редко-

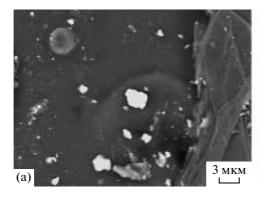
земельных гранитов, а также маломощные кварцевые жилы и прожилки.

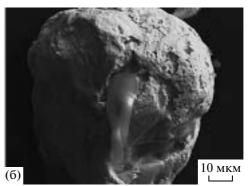
Основным минералом-концентратором углерода — является графит, присутствующий в рудах как в дисперсном состоянии, так и в виде мономинеральных прожилков и гнезд [1]. Наиболее обильная графитизация происходит по плоскостям трещиноватости гранито-гнейсов, где графит фиксируется в виде чешуек от 1 до 5 мм, имеющих состав (мас. %): С 99.78 и Si 0.22. Изотопный состав углерода довольно однороден: значения  $\delta^{13}$ С варьируют в узком диапазоне -8.5до -8.7% характерном для мантийного углерода [2]. В пользу глубинного происхождения графита свидетельствует также развитие глобулярных микроструктур, образование которых происходит при конденсации углеродистых газов в условиях резкого понижения температуры и давления.

На поверхности чешуек графита в ассоциации с мелкими угловатыми зернами самородной меди и железа обнаружены углеродистые выделения сфероидальной формы (глобулы) диаметром до 5-6 мкм (рис. 1а). По сравнению с графитом их состав характеризуется присутствием помимо С (70.22 мас. %) довольно значительного количества О (до 25.06 мас. %), а также примеси Си, Zn, Na, Si, S, Cl, K, Ca (суммарно не более 4–5 мас. %). Этот факт может свидетельствовать об их участии в транспорте рудного вещества. Глубинные флюиды, как следует из опубликованных данных [3], весьма насыщены разнообразными летучими углеродистыми соединениями, кислородом, хлором и другими компонентами, которые и могли послужить исходным материалом для природного синтеза графита и углеродистых глобул.

Значительный интерес представляют обнаруженные включения углеродистого вещества (УВ) в золоте (рис. 16). В них кроме С и О, содержавшихся в меньшем, по сравнению с глобулами, количестве, найдены Au, Ag, Cl, K, Si, Ca (табл. 1). Присутствие в самородных металлах включений УВ свидетельствует о резко восстановительных условиях их образования в процессе дегазации мантийных очагов [4].

Рудная минерализация, ассоциирующая с графитом, характеризуется довольно сложным по-





**Рис. 1.** Углеродистые выделения сфероидальной формы (глобулы) и субтаблитчатые выделения (светлые пятна) интеметаллида Сu и Fe (a), включения графита в самородном золоте (б).

лиминеральным составом и многообразием форм распределения благородных металлов в виде самородных элементов, твердых растворов и интерметаллических соединений [5]. Самородное золото представлено частицами неправильной формы, пластинчатыми обособлениями и нередко встречающимися золотинами сфероидальных очертаний. Диапазон гранулометрической шкалы, включающей классы видимого золота, невелик (70-100 мкм). Химический состав металла варьируется в сравнительно узких пределах: содержание основной примеси - Ад - обычно не превышает 6-8 мас. %, что свидетельствует о высокой пробности золота. Среди других микроэлементов отмечается Си в количестве до 2-3 мас. %. Так, в золотине (рис. 16), содержащей микровключения углеродистого вещества, концентрация Аи меняется от 93.3 до 97.9 мас. %, Ag — от 2.1 до 3.5 мас. %. В других точках съемки той же частицы Ад отсутствует, а примесь Си составляет

**Таблица 1.** Химический состав включений углеродистого вещества в золоте, мас. %

Элемент	Углеро	Золото		
	центр	центр	край	303010
С	59.80	57.43	48.04	_
O	28.77	27.41	26.54	_
Si	0.54	_	_	_
Cl	1.91	2.5	2.06	_
K	2.05	1.68	_	_
Ca	0.62	_	_	_
Au	6.31	10.98	23.36	97.94
Ag	_	_	_	2.06
Сумма	100	100	100	100

Примечание. Здесь и в табл. 2 анализ выполнен на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP. Аналитик П.П. Сафронов.

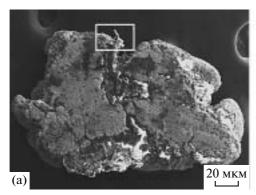
2.1 мас. %. Наряду с этим отмечены участки со 100%-й концентрацией Au. Различная концентрация золота в пределах одного зерна, возможно, является следствием его кристаллизации из газовой фазы [6].

Довольно широко распространены выделения природного ртутистого золота, где концентрация Au достигает 90.88 ат. %, а Hg — 9.12 ат. %. Размер обособлений редко превышает 1—2 мкм. По представлениям ряда исследователей [7], Hg-содержащая минерализация связана с глубинными флюидными потоками. Иногда встречаются микронные выделения интерметаллических соединений Au—Cu. Состав этих фаз (Au 65.9 ат. % и Cu 34.1 ат. %) близок к формуле купроаурида CuAu<sub>3</sub>.

К редким находкам относятся небольшие зерна интерметаллидов Au, Ag, Pd, Sn, обнаруженные в процессе термоокисления графитовой руды. Их химический состав (без "фона" матрицы), следующий мас. %: Au 24.5; Ag 10.53; Pd 58.1; Sn 6.87. Металлическая пленка золото-палладиевого состава, обнаруженная на поверхности кристаллов алмаза [8], подтверждает предположение о мантийном источнике рудоносного флюида.

Самородное золото скарнов, развитых на Тургеневском и Тамгинском месторождениях графита по морфологии, гранулометрии и химическому составу заметно отличается от своих аналогов из графитоносных прожилков. Так, скарновому золоту более всего присущи комковидно-губчатые формы (рис. 2a). Размеры зерен достигают 1.0 мм. Существенно меняется их состав: доля Ад увеличивается до 10 мас. %, соответственно уменьшается доля Au.

На поверхности скарновых золотин выявлены углеродистые микро-наноструктуры. Доминирующую роль в их кристаллизации играет пленка наноразмерной толщины (100—200 нм), содержащая в своем составе помимо С (56—60 мас. %) и О (19—33 мас. %) примеси S, K, Ca, Cl, Al и Fe (до 1—2 мас. %), рис. 26. Трансформация углеродистой пленки в процессе скарнообразования привела к



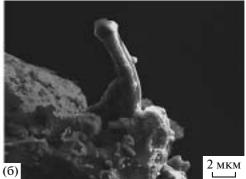


Рис. 2. Комковидное выделение скарнового золота (а), в рамке углеродистая нанотрубка (б), показана слева (в рамке).

появлению на ее поверхности трубчатых индивидов. Это, пожалуй, одно из первых подтверждений наличия углеродистых нанотрубок в природных соединениях. Состав нанотрубки (табл. 2) в ее основании близок к составу нанопленки. По мере удаления от минеральной матрицы содержание С при незначительной примеси кислорода (не более 10 мас. %) (до 90 мас. %), что может рассматриваться как иллюстрация процесса гетерогенизации глубинного флюида на УВ и графит.

Помимо нанотрубок на поверхности скарновых золотин присутствуют мельчайшие (до 1 мкм) серебро- и золотосодержащие фазы следующего состава, мас. %: Ag 12.36, Al 11.30, Si 13.00, C 22.69, O 35.65 и Ag 1.94, Au 32.55, C 26.58, O 28.78. Наиболее вероятным источником золота и серебра была сама золотина. Возможно, в процессе выделения углеродистого вещества на поверхности катализатора (золота) наночастицы последнего активируются, образуя сложные соединения с другими компонентами.

В кварцевых жилах широко распространена низкопробная разновидность золота — электрум. Размеры подавляющей части зерен обычно не превышают 100 мкм, изредка достигая 1.0 мм. Форма их выделения — комковидная, реже таблитчатая. Состав электрума характеризуется присутствием Ag — от 33 до 34 мас. %, Cu — до 2 мас. %. Совершенно необычным является постоянное в его составе F в высокой концентрации (до 34 мас. %). Изредка отмечают присутствие U — до 3.42 мас. % и W — 1.26 мас. % (табл. 3). Согласно [9], величина Au/Ag в рудах является совокупной характеристикой, отражающей соотношение золота и серебра в гидротермальных рудообразующих растворах.

На поверхности зерен электрума фиксируются единичные зерна магнетита и фрагменты углеродистой пленки (рис. 3). Размеры фрагментов достигают 5—6 мкм при толщине 100—200 нм. Элементный состав пленочного наноматериала отличается от состава его скарновых аналогов

повышенным уровнем накопления Si (7.2 мас. %) и Al (4 мас. %).

Исследование закономерностей распределения золота и углерода, а также форм их выделений позволило установить несколько этапов формирования полигенных благородно-метальных руд. На первом этапе формируются графитовые руды, связанные с длительным функционированием мантийного очага и проявлением интрузивного магматизма. Самородное золото и углерод мантии транспортировались к поверхности сухими восстановленными флюидами по легко проницаемым зонам скрытых глубинных разломов в осадочном чехле северной окраины Ханкайского террейна. Отложение рудного вещества осуществлялось в восстановительной среде, свидетельством чего служит широкий набор самородных элементов и интерметаллидов.

Высокотемпературные флюиды могут переносить металлы в виде металлоорганических соединений с  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ , S и другими летучими компонентами. В условиях метаморфизма эти соедине-

**Таблица 2.** Химический состав углеродистой нанотрубки, мас. %

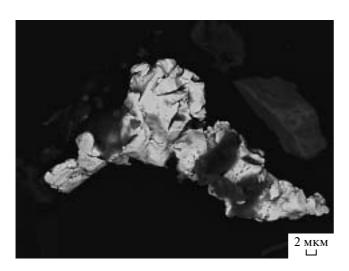
Элемент	Нанотрубка				
элемент	основание	центр	край		
С	54.43	72.63	88.19		
O	7.33	24.45	11.54		
Na	3.59	0.67	_		
Si	1.08	1.44	_		
S	0.9	1.63	0.28		
Cl	28.54	_	_		
K	2.46	1.63	_		
Ca	1.67	1.23	_		
Br	_	0.94	_		
Сумма	100	100	100		

**Таблица 3.** Химический состав электрума и углеродистой нанопленки, мас. %

Элемент	Электрум			Нано-
	центр 1	центр 2	край	пленка
С	_	8.47	20.98	19.83
O	_	11.21	13.56	65.69
F	2.16	10.41	34.66	_
Mg	_	1.01	5.68	0.55
Na	_	_	_	0.36
Al	_	1.22	7.98	3.94
Si	_	_	1.06	7.24
Cl	_	_	_	0.13
K	_	_	1.51	0.71
Ca	_	_	_	0.3
Fe	_	_	0.53	1.25
Cu	_	1.94	1.0	_
Ag	30.85	20.88	3.58	_
Au	63.56	42.26	9.44	_
U	3.42	1.36	_	_
W	_	1.26	_	_
Сумма	100	_	100	100

Примечание. 1, 2 — движение в направлении от центра к краю. Аналитик Н.Н. Баринов.

ния диссоциируют, разлагаясь по схеме  $M_x(CO)_y = xM + yCO$ , и металл переходит из возбужденного состояния в нейтральное [4]. Это объясняет присутствие самородных металлов и интерметаллидов в углеродистых комплексах. Формирующееся таким образом видимое золото обычно обладает высокой пробностью, что было показано нами



**Рис. 3.** Пластинчатое выделение электрума из углеродсодержащих пород.

для руд первого, раннего, этапа, сопряженного с графитизацией.

На втором, скарновом, этапе происходила перекристаллизация рудного вещества с образованием новых микропарагенезисов золота нередко при участии УВ. При этом золото часто выступало в качестве подложки для формирования углеродистых нанотрубок.

Третий, наиболее поздний, гидротермальный этап связан с участием в становлении золото-кварцевых жил гидротермальных растворов, продуцируемых редкоземельными гранитоидами, что заметно сказалось на составе самородного золота, в котором появились примеси W, F и U. Рудообразование сопровождалось перекристаллизацией и переносом УВ вмещающих пород, что оказывало определенное влияние на редокс-потенциал системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ и Президиума ДВО РАН: 09–05–98545, 09–05–12060-офи–м, 09–2–СО–08–002, 09–3–A–415

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ханчук А.И.*, *Плюснина Л.П.*, *Молчанов В.П.* // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524—529.
- 2. *Ханчук А.И.*, *Плюснина Л.П.*, *Молчанов В.П. и др.* // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70–80.
- 3. *Брянчикова Н.И*. Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 88—90.
- 4. *Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И.* Элементоорганические соединения в эндогенных рудах. М.: Недра, 1992. 234 с.
- 5. *Ханчук А.И.*, *Плюснина Л.П.*, *Молчанов В.П. и др.* // Чтения памяти академика К.В. Симакова. Тез. докл. Всерос. науч. конф. Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2007. С. 107–108.
- 6. *Паддефет Р.* Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
- 7. *Степанов В.А., Моисеенко В.Г.* Геология золота, серебра и ртути Владивосток: Дальнаука, 1993. 228 с.
- 8. *Макеев А.Б., Дудар В.А.* Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 366 с.
- 9. Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск.: Изд-во СО РАН, 2008. 220 с.